(B) 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭59—182733

 ⑤ Int. Cl.³
B 32 B 27/32 27/00
// B 65 D 65/40 識別記号 102

6921—4 F 7112—4 F 6862—3 E 億公開 昭和59年(1984)10月17日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

50防湿成形用複合フィルム

②特 願 昭58-55312

願 昭58(1983)4月1日

⑫発 明 者 青木精三

22 H

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

72発 明 者 綱島研二

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

⑦発 明 者 作林正文

大津市園山1丁目1番1号東レ 株式会社滋賀事業場内

⑪出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

2番地

明 細 群

1. 発明の名称 防湿成形用複合フイルム

2. 特許請求の範囲

高密度ボリエテレンに、極性基を含まない石油 相脂あるいは極性基を含まないテルペン制脂の1 種以上の樹脂が混合されたシートのかなくとも有 固に、熱可変性ボリマーフイルムを頻振した複合 フィルムにないて、彼シートの融解温度範囲 47s が20~40~00 配腰にあるととを将数とする筋 健成形用複合フィルム。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、加熱、成形によつても優れた関硅性 すなわら小さな水点気透過半をそのまま維持でき る時定の高密度 ポリエテレンシートに、熱可悪性 フィルムを振躍した複合フィルムに関するもので ある。

[從米技術]

湿気,水などによつて変色・変質しやすいもの。 あるいは水溶性であるもの。例えば医薬品、食品, 化粧品をどを微気・水等から保護するための忽映 すなわち、防酸包装としては、代表例としてブリスター包装、PTP(Proses Through Pank)包装 などがある。PTP包装とは成形されたプラスナンクフイルムに被包装物を入れ、その近にアルマニウムなどの金額需でシールして保管し、被包装物をとり出すときには、成形したプラステンタフィルム側から被包装物を押し出すようにした包装である。

この防覆包装に用いるプラスチックフィルムあるいはシートは、防湿性、透明性にすぐれている ことが必要である。

かかる要求に対して従来は、PVピ/2VDC/ア B/PVDC/アVC. あるいだ LVC/2VDC / セルロースなどの組成の複合フイルムが用いら れている(ことでPVCはボリ塩化ビニル、TV DCはボリ塩化ビニリデン、PEはボリエテレン である)。

しかし、とのような組成の複合フィルムは、防

態層のFVDCをコーティングしているために、 製造コストが異常に高くなるのみならず、成形時 にPVDC層に電裂が入り、防運性のバラジャが 大きくなり信頼性に乏しくなるという欠点があつ た。

とのため、発明者らは、防磁性、透明性にすぐれ、しかも成形加工性にすぐれた高密度ポリエチ レンシートとして、高密度ポリエチレンに、 極性 趣を含まない石油商脂かよびノまたはテルペン制 所を飛合したシートが良いことを窓に提案した(帰額昭57-197693)。

しかし、このような高密度ポリエチレンシート にも、次のような欠点があつた。

- ① 成形加工時の熱により防湿性が悪化すると とがある。
- ③ 最適成形加工条件は、ある限定された範囲 しかないため、生産性、作業性が悪い。

性、透明性にすぐれ、かつ広範な成形加工温度節

(発明の目的)本発明の目的は、上記欠点を解消せしめ、防湿

するものである。 (発明の構成) 本発明は、上記目的を達成するため次の構成。

本発明は、上記目的を追放するため区の構営。 すなわち、高額底ボリエナレスに、酸性器を含ま をい石油精脂あるいは低性器を含まないテルペン、 機能の1種以上の樹脂が混合されたシート(以下 特定の高密底ボリエナレンシートと略す)の少な くとも片面に、熱可製性ボリマーフイルムを積縮 した複合フイルムに参いて、該特定の高密底ボリ エチレンシートの融解器底範囲が、が20~40 での範囲にある配成形用複合フィルムを等数と するものである。

囲のとれる防湿成形用物合フィルムを提供せんと

本発明における特定の高密度がリエチレンシートに適用される高密度がリエチレンは、チンプあるいはベレット密度が 0.958(g/m)以上であるのが望ましい。また、メルトフローインデンクス(MI)加1のである。 また、メルトフローインデンクス(MI)加1のまた。メルトフローインデンクス(MI)加1加1の数2成分、例えばプロビレン、ブテンをどき共産数2成分、例えばプロビレン、ブテンをどき共産数2成分、例えばプロビレン、ブテンをどき共産

合させても良いが、本発明の主旨からしてホモボを すってであることが好ましい。 もちろん結晶はい。 また、本高密度がリエナレンに添加剤として会知 の相民核剤、酸化防止剤、カマリンは必加剤、ガス剤、精度 の相比が別に対し、カリン・カン・カー が一般に対し、カリン・カーが がでしたが、カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボーが、カーボーが、 カーボーが、カーボー

特定の高密度ポリエチレンシートの場合、特に 増度剤として Sio., A4.0., MgO, Fe.C. などの 含有した"タルク"(竹原化学工業株式会社製) "ハイトロン"(竹原化学工業状式会社製) CaCo, などを少量添加すると、透明性にすぐれた シートになり好ましい。

極性基を含まない石油側面とは、水酸基(-OH) カルボキシル基(-COOH), ハロガン基(-X), メルフォン基(-GC, X X - H, Ma, Mac をど), エス アル基(-COOR)など、かよびそれらの変成体 などからなる極性基を育さない石油側面。すなわ ち石油系不均和炭化水家全値接原料とするシクロ ペンタジェン系、あるい性商級オレフィン系 換化 水水を主原料とする相勝であり、特定の隔密底ボ リエチレンシートの場合、水高を付加させ、水能 乗書 8 0 5 以上に、好ましくば9 5 5 以上とした水 都石油樹脂が好ましい。

また優性器を含まないテルペン 個語とは、水燈 高、カルボキシル基。ハログン基。スルフォン型。エステル基。アルデヒド基。アトン器をど、およびそれらの変成体などからなる穏性寒を有さないテルペン 側脂、すなわち(C,R,)。 の組成の液化水素かよびそれから場かれる仮成化合物である。テルペン 樹脂のことを別称としてテルペノイドと呼ぶとともある。代表的な化合物名としては、ビネン、カレン、ミルセン、オンメン、リモネン、アルビノレン、アルビスン、リリン、ビデボレン、ダベンテン、などがあり、不発明ントの場合、水素を付加させ、その水源率を80年以上、好ましくは95年以上とするのか好ましく、特性水経βビネン、水振ジペンフンなどが針ましく、特性水経βビネン、水振ジペンフンなどが針ましく、特性水経βビネン、水振ジペンフンなどが針まし

ざらに好きしくは、放低性基を含まない石油樹脂 あるいにテルベン 付脂のなかで、その樹脂のガラス 伝移遊販 Te が50 で以上、好ましくは76 で以上のものが、特定の高密度ポリエテレンシートの目的によりよく符号するのみならず、耐熱分解性、製品の品位にとつて望ましい。

を参、特定の高値度ポリエテレンシートには、 機性基を有する石油物脂あるいはテルペン物脂な どが、機性基を含まない石油物脂あるいはテルペ ン物脂などの偶合量以下で、かつ20重量を未満、 好ましくは10重量を未満混合したものであって もよい。ただし、上記の機性基を有する物脂が混 合されてない方が加熱後の筋理性、解熱分解性、 均一分散性,防湿性(水蒸気バリア性),遵明性, 帯電防止性などの諸特性,特に帯電防止性の向上 の点で好ましい。

また、本発明の特性を損わない範囲であれば他 の樹脂が混合されていてもよい。

また、特定の高密度ボリエテレンシートの密度 が $0.955(g/\alpha)$ 以上、好ましくは $0.960(g/\alpha)$ 、 さら K 好ましくは $0.965(g/\alpha)$ 以上であると加 熱化よつて防湿性の低下が起とり K くなり好まし い。

また、特定の高密度ポリエチレンシートの激解 磁度範囲 47° が20~40°、所ましくは25~ 35°0の範囲で20°1ればならない。この温度能理 47° が20°2未満、好ましくは25°0未病の場合、 加熱によつて助歴性が大概に低下するのみならず、 成形性時の提力が高くなり、均一な成形が出来す。 さらにスリント加工速性や打技自滅性も悪化する のである。また、減強度範囲 47° が復性そのものが 無くなるのみならず、透明性も悪くなり、立ちに

加熱 でシート が伸びを示し、 物一 な成形 加工 が出 来なく なるのである。 もちろん、 特定の高密度 ポリエテレンシートは

適明であることが各種用油において必要であり、 ヘイズの値として22%以下、好ましくは15% 以下であるのがよい。もちろん避光性のいる場合 は TiO, などを加えてヘイジイーにしてもよい。 特定の高密度ポリエチレンシートの場合、4Tm を20~40%好ましくは25~35%としたの で水蒸気透過率下の値は90m厚みのシート当り で0.95(g/㎡日)以下、好ましくは080(g/㎡日) 以下小助保性に即業な効果が認められる。

また特定の高密度はリエテレンシートは、延伸 ・配向の台無を同わないが、実用性や応用用流の 点から云つて一動もるいは二軸に配向されている のが望ましい。特に特定の高密度ボリエテレンシ ートを成形加工などの変形を伴なり用途には低配 向、すなわら復週折4mにして0.01~0.03程度 の範囲の一位をは、成体時に熱によるたれ下がり が動態回内のときは、成体時に熱によるたれ下がり が起こらず、成形品間に厚みむらが生じない。

また、1000での低伸張力が $10\sim50$ g/m, 好ましくは $15\sim55$ g/m の範囲内にあり、均一な成形が出来、成形運成率も高くなる。

また、本発明でいう熱可塑性フイルムとは、結 晶性熱可塑性高分子フイルムおよび非晶性熱可裂 性高分子フイルムからなるものをいう。

この超晶性熱可塑性高分子フィルムとは、結晶 酸解熱 4 R * が3 (cal/g) 以上、好ましくは5 (cal/g) 以上のもので、例えばポリアコピレン、 ポリエテレンなどのポリオレフイン、ナイロンら、 ナイロン 6 6、ナイロン 1 2 などのポリアミド、 ポリエテレンテレフタレート、ポリプテレンテレ フタレート、ポリエテレンナフタレートをどのポリスタレート。 リエステル化ポリピニルアルコール、ポリアタリ ロニトリル、ポリピニリデンタロライド、ポリフ ツ化ピニル、ポリフッ化ピニリデンなどに代談されるもの、およびそれらの共重合体をどからな プイルムであり、本発明フィルムの場合、特に テレン・ピニルアルコール共産合体、ゲロピレン ー a x レフイン共産合体、ビニリデンタロライド 共 重合体、エナレンテレフタレート共産合体を ど が特に好きしい。 な む 、結 品 配解熱は、 酸解 器 政 福 四 の 例定 で み ら れ る 仮 想 ベース ライン と 数 熱 倒 と の 間 の 熱 盤 (cal) を 、 サンプル 重 堂 (g) で 割 つ た 値 で ある。

また非晶性熱可観性フィルムとは、工業的な意味において相晶化しない熱可塑性ポリマーからなり単に砂量計(Dac)にかいて精晶酸点 T=a が出なるような例定条件ではかつた時に検出さく、表達さるような例定条件ではかつた時に検出さく、るるの意味ではなった略を想定(T_{aa})とカラス E_{aa} が後出さまりとの意味していう。ももるん E_{aa} が後出されない場合で、報動は人間のないましたが、では、ないポリマーを筋帯していう。ももるん E_{aa} が後出されない場合は、最も代数のな非晶性ポリマーと書える。したがつて、非晶性ポリマーを上記のように定義することにより合うとでで、表情なポリマーの分類が、

が非常に遅く、長時間結晶化しえる状態に似谷した時に認められるものであり、例えば、ポリプナレンイソフタレート、ポリカーポネート、リリーからなっとれらのポリマーがある。とれらのポリマーがある。とれらのポリマーの結晶酸解熱 41 uとしては3 ca 1/8 未満であるととが多い。以上のととから 本発明でいう非晶性 ポリマーとは、ポリ塩化ビニル、ポリノナルノタレート、ポリカーポネート、ポリハキマノテレンイソフタレート、ポリエナレンデリフタレート、ポリエナレンデレフタレート、ガリエナレンデリアリート、ポリエンンデステレンデエンンデステレン共立合体(ABS) かぶよびそれらの支性体をどてあり、これらよりなるフィルムを非晶性熱可顕性フィルムという。

本発明の防護成形相複合フイルムは、特定の高 密度ポリエテレンシート()のの少さくとも片面に結 品性あるいは非晶性高分子フィルムを根置するシ 製がある。この特定の高密度ポリエテレンシート ()の厚みは30~250μm, 好ましくは50~2

なか、本発明において、酸解温度範囲とは、熱 用定により初られた配点 T_a と、酸解固結晶版 T_m との差であり、 T_a および T_a は、5 = g のツ ン ブルを、走査型熱量計 (DSC) にセットし、空 素気低下で、昇温速度 10 C/分 で昇型してゆき、 初られたナヤートの服料ビーク間版を T_a とし、

良い物合もある。

継解後のベースラインと、脳解的のベースタインとが一直線になるように引き、このベースラインから脱解のために収施例にずれ始めた温度をTel としたものである。

また、成形とは、熱可認性根状シートを加熱し、 物理的な操作によって油当な形状を有した金型に 押しつけ、シートを歴性変形させて金製の形状を シートに転写することを指す。

次に、本発明の防湿成形用複合フィルムの製法 を以下に説明するが、必ずしもこれに限定される ものではない。

特問昭59-182733(5)

終加している特定の側面が熱によって分辨しないようにするためであり、特別の高額度ポリエナレンレートにとつて重要を授削ポイントである。すなわち、樹脂制度が240℃を越えると本発明の目的とする優れた特性のフイルムが持られないばかりか、該側面が熱分削したり、飛散したりすることによう、外数不良、生露性低下などの二次的久点をもたらするめる。

また所如ドラムなどの英面あるいは接触因底は 溶離組品化塩度 Tmo 近傍に保持するのがよく、本 停逆の高密度ポリエテレンシートの場合 6 0 ~ 1 4 0 で、好ましくは95~1250の範囲のもの がよい。

キャストした上記シートを一軸配向,二軸配向 あるいは多地配向させたり、あるいは無効程をする あまにより更に優れた品質を有したシートにする ととができる。この場合,配向を与える万庶はなり 窓の公弦の方法,の場とば押止キャスト時に高い 電の企作,ロール胚極,テンター延 伸,デイスタ延伸,ベルト延伸かよびその組み合 せなどを用いることが出来る。特に本発明の特定 の 47。を有するノートを得るには、ロール圧延症 が最も適している。圧緩力圧ととしては特定限定症 をいが、必要なら圧極ロールに周滑剤を建定症の るいは吹き付けなから行なつてもよいが、本場 滑 はいらない。圧緩偏度として行70~100℃, 圧延倦率としては1.2~3.2倍の範囲のものかよ の。必要に応じて80~120で近傍で熱処理し てもよい。

また本特定の高値度ポリエナレンシートの両面 あるいは片面に、特定の石油的脂あるいはナルベ と 樹脂を振加していないポリオレフィン暦、特にま 高帯重ポリエナレン層を全球み割合にして2つ、 以下の取みの傷をラミネートすることにより、耐 球晶性、財熱性、などの経験性が向上するため、 む助性や枯溶剤線布源性などが大幅に改良される ばかりか、押出時に放轉定者服や影加剤、かよび はかりか、押出時に放轉定者服を抑制でき、生 生れらの分解生成物などの残波を抑制でき、生盤 他の向上や作業環境の改善などに終れた効果を最

握するものである。

古らに本特定の高密版ボリエテレンシートを堅 気、炭酸ガス、保薬ガス、それらの能合ガスなど の存在下でコロナ放逐処理や、プラズマ処理など として装面扱力を42cync/n以上、好ましくは 45 dyne/n以上に高くして表面扱着性を向上させ、 印刷性、ラミオート付着返性などを改良すること ができる。本特定の高密度ポリエチレンシートの 収さは30~250μm、好ましくは50~200μm の範囲のものが損ましい。

(3) 熱可塑性高分子フィルムの準備

原さ10~500me程度の結晶性または非晶性 高分子フィルムでしかも、無配向フィルムが好ま しいが、用途・必要ド芯じて一幅あるいは二軸便 配向したものでもよく、また熱処理や表面必要を どをおこなつて本発列フィルムに適したフィルム ド変成したものも利用しりる。

(3) ラミネート処理

特定の高密度ポリエテレンシートの表面的れ張 力を35 dyna/m 以上、好ましくは40 dyna/m 以上 にし、その話性化されたフイルムの表面に公知の 接着剤、例えばエポキシ系接着剤、アクリル系列 胸削、ポリエステル系接着剤などの適当な液溶剂 を指統。例えば酢酸エテルなどに耐かし、減時や の高密度ポリエテレンシート。あるいは結晶性、 非晶性高分子フイルムに無布し、ドライラミネー トしたのち30~120で程度の態度で1~5日 間径5熱度する。

また、特定の高密度ポリエテレンシートに、低密度ポリエテレンを新聴押出し、押出ラミネート(EL)をかこなつても良い。この場合、研解する結晶性あるいは非晶性高分子フイルムの種類によった。

以上述べたように、本張明は特定の高密度ポリ エテレンシートの少なくとも片面に結晶性かよび/ または非晶性高分子フィルムを積溜した複合フィ ルムとしたので、次の効果を奏するものである。 すなわち、

① 成形加工前のすぐれた複合フィルムの品質

特問昭59-182733(6)

- たとえば透明性や防虚性などを維持したまま 成形することが出来る。
- ② 複合フイルムの厚みあるいはその構成が変 つても、優れた成形性を維持できる。
- ⑤ 成形加工時の適正温度範囲が大幅に拡大し、 かつ高速度での成形が可能となり生産性が向 上する。
- なお、本発明に使つた用語は次の測定法により 評価したものである。
- (1) 水蒸気透過率は、JIS 2-0208 に従い 40℃、90 R H 5で 御定した値で、g/=1日/シート販さμ = 単位で扱わす。
- (3) 成形性は、PTP成形したカプセルの天井 の長能の長さ 1 と、成形金型の長軸の長さ 4、と の比率 8 = 4 / 4.が、85 5 以上のものを成形性 がよく、○印で示し、70 5 以下のものを成形性 が無く、×印で示し、その中間を△印で示した。 (3) 成形後の水蒸気造過率 F,は、成形したカ

- プセルを含んだシート当りの値で表示したもので ある。また, 成形性が 4 印以下のものについては 創定する価値がないため初定しなかつた。
- また成形温度は成形性の良好な○印のものについてのみ評価したものであり、△、×印は測定する価値がないため省略した。
- 次に、実施例に基づいて本発明の実施態様を説明する。

比較例1~4

高密度ポリエテレンとしてスミカセン・ハード2725 Aを用い、機加制脂として水緑βピネンあるいはテルペンフェノール性脂を用い、流密度ポリエチレン100重量部に対して10速量部級ではいる。 で福齢し、日金から吐出した。鉄溶融体を、数両 機販1100に加熱してある直径500mm係の 機販1100に加熱してある直径500mm係の

ロムメンキロール上にキャスト成形し、直ちに表 値譲度130℃に加熱してある直径600m係の テプロンコートロール上で加熱処型した。該キャ ストシートを、80℃で長手方向に2倍圧極した。

夹施例1,比較例5~7

比較例1~4で作成した高密度ポリエテレンシートの両面にコロナ放電処理をし、ぬれ張力48 dyna/m とした。該シートの両面に、50μmの絶

質ポリ塩化ビニルフィルム (* スミライト * VS S: 住 友 ペークライト 製) を、 ウレタン 系 授 着 剂 を用いて貼り合せ、トータル200xx以みの3階 フィルムを得た。かくして得られたフィルムを、 医薬品包装PTPの成形部に使つた。成形機とし ては、南接加熱・ドラム式真空 収形機 (CED 3以)を 用い、2号カプセル形状のもので真空成形した。 成形温度は1100、115c.120c.125 0.1300で速度は7.5 m/分で行たつた。との 時の成形性および成形後の水蒸気透過器を第1表 に示した。 第1米から明らかたように、 本益明の フィルムを用いることにより、成形適正範囲が拡 大し、しかも成形後も優れた水熱気パリア性(防 提性)を有した成形体が得られるととがわかつた。 また成形部外観もネツキング状のムラも全く見当 らないものが得られることが判つた。

実施例2.3

比較例3で作成した特定の高密度ポリエチレン シートの両面にコロナ放電処理をし、ぬれ盤カ4 8 dyne√a とした。該シートの両面に50μπの中

特側昭59-182733(プ)

ヤスト・ポリプロピレンフィルム (* トレファン* "N C タイプ 3 9 3 1 : 東レ合成フィルム製)あるい はキャスト・ポリステレン("スタイロ"フイル ム、旭化成製)をウレタン系物着剤を用いて貼り 合せ、トータル2004の厚みの3層フィルムを得 た。本発明シートを医薬品包装PTPの成形部に 使つた。 成形機としては,直接加熱・ドラム式真 空成形板(CKD級)を用い、2号カプセル形状 のもので真空成形した。成形温度は110℃,1 150.1200,1250.1300で,速度 は 7.5 m/分でむこなつた。との時の成形性, 成形 後の水蒸気透過率および成形後の外観を第1表に 示した。第1 表から明らかなように、本発明フィ ルムを用いるととにより、成形 選下漢度 経知 が状 大し, しかも成形後も優れた水器気バリア性、外 観を育した成形体が待られることが判つた。

比較例 3 で作成した特定の高密度ポリエチレン シートの片面にコロナ放電処理をし、ぬれ張力 48 dyna/mとした。該シートの処理面に100 μ m

第 1 数

	然 加 樹 脂	12-	複合 樹脂	原み構成	各成形器版における成形性					P.	各成形器度における成形後の 水蒸気透送率 P				/d 641
					1300	125°c	1200	1150	1100		130°C	125°c	120°C	1150	外额
比較例1	走 し・	30	なし	100μ≈	0	Δ	×	_	-	0.70	1.25	_	-	_	×
- 2	テンペルフェノール付指	3 0		,	0	0	Δ	×		069	1.13	1.10	_	-	×
× 3	水感βビネン	3 0		,	0	0	Δ	×	-	0.70	0.7 4	0.73	-	_	4
- 4		45		,	0	0	0	_	×	0.99	1.52	1.33	1.30	-	×
, 5	2 L	30	PVC	50/100/50	0	0	0	0	Δ	0.70	1.31	1.25	1.24	-	_
. 6	テンペルフェノール位指	3 0	,	,	0	0	0	0	_	0.69	1.25	1.14	1.11	1.12	_
排卵 间1	水脂βビネン	3.0			0	0	0	0	Δ	0.70	0.83	077	075	0.73	0
比较例7		45	,		0	0	0	0	Δ	0.99	1.60	1.42	1.38	1.35	_
実施到2	,	3.0	CPF		0	0	0	0	Δ	0.65	0.75	0.7 3	0.72	0.72	0
^ 3	,	30	rst	,	0	0	0	0	_	0.69	0.74	0.73	0.71	0.72	0
. 4	,	3 0	CPP	100/100	0	0	0	0	_	0.65	0.74	0.72	0.7.0	071	0

^{*} P, P, は g/ド・B/シートで表わした。